

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-204157

(43)公開日 平成10年(1998) 8月4日

(51)Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 0 8 G 63/06

C 0 8 G 63/06

63/08

63/08

63/60

63/60

63/85

63/85

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 3 頁)

(21)出願番号 特願平9-11500

(22)出願日 平成9年(1997) 1月24日

(71)出願人 000196107

西川ゴム工業株式会社

広島県広島市西区三篠町2丁目2番8号

(72)発明者 大寺 純蔵

岡山県岡山市湊1370-17

(72)発明者 矢野 徹

広島県広島市西区三篠町2-2-8 西川

ゴム工業株式会社内

(72)発明者 山本 博一

広島県広島市西区三篠町2-2-8 西川

ゴム工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 萩野 平 (外5名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリヒドロキシカルボン酸樹脂の製造方法

(57)【要約】

【課題】農業・園芸用資材、漁業用資材、粘結剤などに利用でき、使用後に廃棄されても加水分解及び／又は土中の微生物などにより二酸化炭素と水に分解されるポリヒドロキシカルボン酸樹脂を容易に製造する方法を提供すること。

【解決手段】ヒドロキシカルボン酸二量体（たとえばL-ラクチド）またはヒドロキシカルボン酸オリゴマー（たとえば乳酸オリゴマー）とD-グルコース、コーンスターチなどの糖類との混合物中に重合触媒（好ましくは1, 3-置換-1, 1, 3, 3-テトラオルガノジスタノキサン）を添加し、減圧下に加熱撹拌するかまたは有機溶媒中で脱水重合を行うことによりポリヒドロキシカルボン酸樹脂を製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ヒドロキシカルボン酸二量体またはヒドロキシカルボン酸オリゴマーと糖類との混合物中に重合触媒を添加し、脱水重合を行うことを特徴とするポリヒドロキシカルボン酸樹脂の製造方法。

【請求項2】 ヒドロキシカルボン酸二量体またはヒドロキシカルボン酸オリゴマーと糖類との混合物中に重合触媒を添加し、減圧下に加熱攪拌するかまたは有機溶媒中で脱水重合を行うことを特徴とするポリヒドロキシカルボン酸樹脂の製造方法。

【請求項3】 ヒドロキシカルボン酸二量体が γ -ラクチドであり、ヒドロキシカルボン酸オリゴマーが乳酸オリゴマーである請求項1または2記載のポリヒドロキシカルボン酸樹脂の製造方法。

【請求項4】 糖類がD-グルコース、D-フルクトース、D-マンノース、D-ガラクトースなどの単糖類、麦芽糖、砂糖（ショ糖）などの少糖（オリゴ糖）類、コーンスターチ、サツマイモ澱粉、小麦澱粉などの多糖類、あるいはこれらの混合物である請求項1～3の何れか1項記載のポリヒドロキシカルボン酸樹脂の製造方法。

【請求項5】 重合触媒が1, 3-置換-1, 1, 3, 3-テトラオルガノジスタノキサンである請求項1～4のいずれか1項記載のポリヒドロキシカルボン酸樹脂の製造方法。

【請求項6】 有機溶媒がD-リモネン又はデカリン（デカヒドロナフタレン）である請求項2～5のいずれか1項記載のポリヒドロキシカルボン酸樹脂の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は加水分解性及び生分解性のポリヒドロキシカルボン酸樹脂の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 従来、種々の樹脂成形物が農業・園芸用資材（例えばポリ塩化ビニルフィルム）及び漁業用資材（例えばポリエチレン繊維の漁網）として用いられているが、これらの資材はいずれは廃棄されるものである。したがって、廃棄されても公害源とならず、時間の経過とともに加水分解されるか又は土中の微生物により生分解される樹脂が要望されている。本発明は、このような農業・園芸用資材、漁業用資材、粘結剤などに利用でき、使用後に廃棄されても加水分解及び／又は土中の微生物などにより二酸化炭素と水に分解されるポリヒドロキシカルボン酸樹脂を容易に製造する方法を提供することを目的とするものである。

【0003】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは上記の目的を達成するために鋭意検討の結果、ヒドロキシカルボン

酸二量体またはヒドロキシカルボン酸オリゴマーと糖類との混合物中に重合触媒を添加し、脱水重合を行うことにより加水分解性及び生分解性のポリヒドロキシカルボン酸樹脂を製造することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0004】

【発明の実施の形態】 本発明で使用するヒドロキシカルボン酸二量体またはヒドロキシカルボン酸オリゴマーとしては、乳酸、グリコール酸、酒石酸、クエン酸、リンゴ酸、オキシ吉草酸、2-ヒドロキシステアリン酸、サリチル酸、 α -オキシケイ皮酸などの二量体またはオリゴマー、あるいはこれらの混合物を挙げることができる。好ましいヒドロキシカルボン酸二量体は環状二量体であり、特に好ましくは γ -ラクチドである。また好ましいヒドロキシカルボン酸オリゴマーは乳酸オリゴマーである。

【0005】 本発明で使用する糖類としては、天然物のものが好ましく、D-グルコース、D-フルクトース、D-マンノース、D-ガラクトースなどの単糖類、麦芽糖、砂糖（ショ糖）などの少糖（オリゴ糖）類、澱粉、特にコーンスターチ、サツマイモ澱粉、小麦澱粉などの多糖類、あるいはこれらの混合物を挙げることができる。

【0006】 本発明においてヒドロキシカルボン酸二量体またはヒドロキシカルボン酸オリゴマーと糖類との重合反応に用いられる重合触媒としては1, 3-置換-1, 1, 3, 3-テトラオルガノジスタノキサンを挙げることができる。ここで、スズ原子に結合するオルガノ基はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基、アリル基、ベンジル基、フェニル基のいずれでも良いが、溶解度やコストなどを考え合わせるとブチル基が好ましい。また、1, 3位の置換基はハロゲン、チオシアノ基、水酸基、アルコキシ基、カルボキシ基のいずれでもよい。

【0007】 本発明で使用する重合触媒は、通常エステル重合反応に使用されるいずれの触媒を使用してもよいが、触媒活性が大きいこと、耐加水分解性が大きいことから1, 3-置換-1, 1, 3, 3-テトラオルガノジスタノキサンが好ましい。

【0008】 本発明で使用する有機溶媒としては、水より沸点が高く、かつ水と相溶化しないものであれば、いずれでも良いが、天然物であり、かつ樹脂中に残存しても環境及び人体に悪影響の少ないD-リモネンが好ましい。なお、ヒドロキシカルボン酸の環状二量体と糖類を出発原料として共重合体を合成する場合は、窒素気流下で加熱攪拌するだけでよい。また、ヒドロキシカルボン酸オリゴマーと糖類を出発原料として共重合体を合成する場合は、減圧下に加熱攪拌した脱水縮合反応を行うか、または有機溶媒中で共沸脱水縮合反応を行うのがよい。また、ヒドロキシカルボン酸と糖類を出発原料とし

て共重合体を合成する場合は、減圧下に加熱攪拌した脱水縮合反応を行うか、または、有機溶媒中で共沸脱水縮合反応を行うのがよい。

【0009】

【作用】上述した手段によって加水分解性及び生分解性のポリヒドロキシカルボン酸樹脂をワンポットで容易かつ効率よく製造することができる。これらの樹脂は廃棄されても時間の経過とともに加水分解及び／又は土中の微生物などにより二酸化炭素と水に分解される。

【0010】

【実施例】

（実施例1）L-ラクチド1mol（144g）とコーンスターチ14.4gと1,3-ジクロロ-1,1,3,3-テトラブチルジスタノキサン0.2mmol（0.1g）とを反応器に入れて窒素置換したのち、180℃で24時間攪拌した。得られた乳酸-澱粉共重合体の重量平均分子量（Mw）は57,000であった。

【0011】なお、得られたポリヒドロキシカルボン酸樹脂の分子量はGPCを用いて測定した。溶媒はクロロホルムを使用し、温度40℃で流量は1.0ml/minである。GPC装置は日本ミリポアリミテッド（株）製高圧ポンプ（高速液体クロマトグラフ用510型）と、昭和電工（株）製示差屈折率検出器（Shodex RI-71）およびカラムGPCCK806Mである。また分子量はポリスチレンを標準試料とし、換算した値である。

【0012】（実施例2）90%L-乳酸1mol（100g）とコーンスターチ10gと1,3-ジクロロ-1,1,3,3-テトラブチルジスタノキサン0.1mol（50mg）とを反応器に入れ、170℃で3時*30

*間減圧下に加熱攪拌を行った。得られた乳酸オリゴマーの重量平均分子量は1,200であった。この中にコーンスターチ10gを入れ、さらに170℃で17時間加熱攪拌を行った。得られた乳酸-澱粉共重合体の重量平均分子量（Mw）は28,000であった。

【0013】（加水分解促進試験による生分解性の評価）一般に生分解性樹脂の微生物による分解は、まず加水分解が起こり、樹脂の分子量の低下が起こったのち、微生物による分解が起こることが知られている。したがって生分解性樹脂については、加水分解性の評価をそのまま生分解性の評価方法の一つとして採用することができる。そこで、ポリヒドロキシカルボン酸樹脂の易加水分解性を評価するため、0.1N NaOH水溶液中にMwが12,000の乳酸ホモポリマーおよび乳酸-澱粉共重合体の2mmシートを浸漬して4日後の重量の減少を測定した。最初の重量を100とした場合、乳酸ホモポリマーは91に減少したのに対し、乳酸-澱粉共重合体は75に減少した。このことから、本発明により得られるポリヒドロキシカルボン酸樹脂はポリヒドロキシカルボン酸ホモポリマーと比べて生分解速度が大であることが判明した。

【0014】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、加水分解性及び生分解性のポリヒドロキシカルボン酸樹脂をワンポットで容易かつ効率よく製造することが出来、得られた樹脂は粘結剤として、またその成形物は農業・園芸用資材及び漁業用資材として使用することができ、廃棄されても時間の経過とともに加水分解ないし土中の微生物により二酸化炭素と水に分解されるので、公害源とならない。

フロントページの続き

(72)発明者 作田 信幸
広島県広島市西区三篠町2-2-8 西川
ゴム工業株式会社内